

C(15)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-212194

(43)Date of publication of application : 02.08.2000

(51)Int.Cl. C07F 17/00

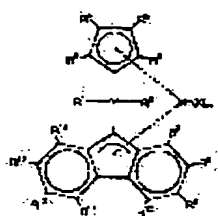
C08F 4/642

C08F 10/00

(21)Application number : 11-016130 (71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 25.01.1999 (72)Inventor : YAMASHITA MASAHIRO
MICHIGAMI KENJI
KAWAHARA NOBUO
KAWAI KOJI

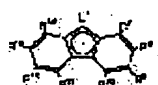
(54) METALLOCENE COMPOUND, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION
AND POLYMERIZATION OF OLEFIN



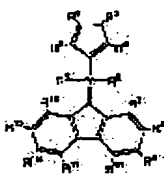
I



II



III



IV

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new compound capable of further controlling the stereo- regularity in polymerizing an olefin, excellent in performance in the olefin polymerization and useful as a homogeneous system catalyst for the olefin polymerization.

SOLUTION: This metallocene compound is a compound of formula I [R1, R2 are each hydrogen, an alkyl or an aryl; R3 to R14 are each hydrogen, an alkyl, an aryl or a silicon-containing alkyl, provided that R9, R12 are not simultaneously hydrogen; M is a metal selected from 4th group in the Periodic table; Y is carbon or silicon; X is a halogen, an alkyl, an

anionic ligand or a neutral ligand capable of coordinating by lone pair electrons; (m) is 1-3], e.g. dimethylmethylene(cyclopentadienyl)3,6-di-tert-butylfluorenylzirconium dichloride. The compound of the formula I is produced e.g. by a method of using a compound of formula IV obtained by reacting a compound of formula II with a compound of formula III (L is an alkali metal), etc., as a starting material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212194

(P2000-212194A)

(43) 公開日 平成12年8月2日(2000.8.2)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------------------|
| C 0 7 F 17/00 | | C 0 7 F 17/00 | 4 H 0 5 0 |
| C 0 8 F 4/642 | | C 0 8 F 4/642 | 4 J 0 2 8 |
| 10/00 | | 10/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-16130

(22) 出願日 平成11年1月25日(1999.1.25)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 山下 正洋

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号三

井化学株式会社内

(72) 発明者 道上 憲司

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号三

井化学株式会社内

(72) 発明者 川原 信夫

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号三

井化学株式会社内

最終頁に続く

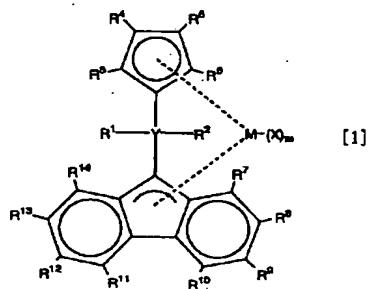
(54) 【発明の名称】 メタロセン化合物、オレフィン重合用触媒およびオレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】オレフィン重合性能に優れた新規なメタロセン化合物、メタロセン化合物を含んでなるオレフィン重合用触媒、およびオレフィンの重合方法を提供する。

【解決手段】一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物を含む触媒を用い、オレフィンを重合する；

【化1】

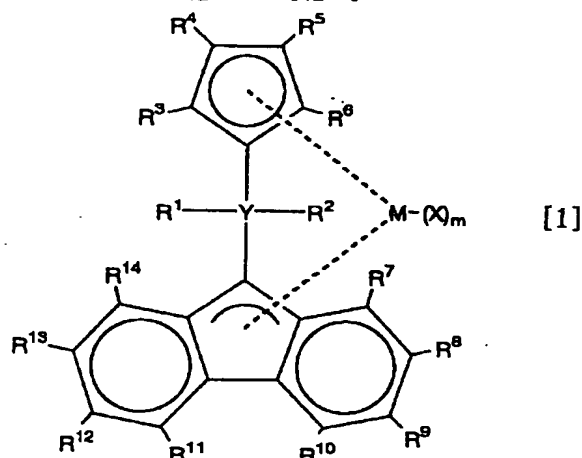


(式中、R¹、R²は水素、アルキル基またはアリール基、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³とR¹⁴は水素、アルキル基、アリール

基等、ただしR⁹、R¹²は同時に水素ではなく、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Yは炭素原子またはケイ素原子であり、Xはハロゲン、アルキル基など、mは1～3の整数である）。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で表されるメタロセン化

合物；
【化1】

(式中、 R^1 、 R^2 は水素、アルキル基、アリール基から選ばれ、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は水素、アルキル基、アリール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよいが、 R^9 、 R^{12} は同時に水素ではなく、 M は周期表第4族から選ばれた金属であり、 Y は炭素原子またはケイ素原子であり、 X はハロゲン、アルキル基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、 m は1～3の整数である)。

【請求項2】一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物を含むオレフィン重合用触媒。

【請求項3】一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物と、

(a) 有機アルミニウムオキシ化合物、および/または
(b) 前記一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物をカチオン性化合物に変換し、安定な対アニオン種を生成するイオン性化合物必要に応じて(c) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項4】請求項2または3に記載のオレフィン重合用触媒と支持体からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項5】請求項2～4のいずれかに記載のオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規メタロセン化合物とそれを用いたオレフィンの重合方法に関する。詳しくは、特定の構造を有するメタロセン化合物とそれを用いてオレフィンを重合する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン重合用の均一系触媒として

は、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。通常のメタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に α -オレフィンを立体規則性重合する方法は、W. Kaminskyらによって報告されて以来(Angew. Chem., 97, 507 (1985))多くの改良がなされている。これらの改良例として、メタロセン化合物のリガンド部分のシクロペンタジエニルの水素の幾つかをアルキルで置換したC2対象構造を有するメタロセン化合物が報告されており、これらのメタロセン化合物で得られるアイソタクチックな重合体の立体規則性を改良しようとする試みが一般的である(山崎ら、Chemistry Letters, 1853 (1989)、特開平4-268307号公報等)。また、同様な試みとしてC2対象構造を有するエチレンビスインデニル誘導体をリガンドとするメタロセン化合物によるオレフィン重合体の立体規則性を改良しようとする試みが数多く報告されている(例えば、Organometallics, 13, 954 (1994)、J. Organomet. Chem., 288, 63 (1985)等)。

【0003】一方、J. A. Ewenは、Cs対称構造を有するシクロペンタジエニルとフルオレニルをジメチルメタンで架橋したメタロセン化合物が α -オレフィンをシジオタクチックな立体規則性で重合することを見出した(J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988))。このメタロセンの改良としてフルオレニルに代えて2、7-ジ-tert-ブチルフルオレニルを導入することによって立体規則性をさらに制御する試みがなされている(特開平4-69394号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのメタロセン化合物の重合性能は未だ充分ではなく、更に重合性能の優れたメタロセン化合物の出現が望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を

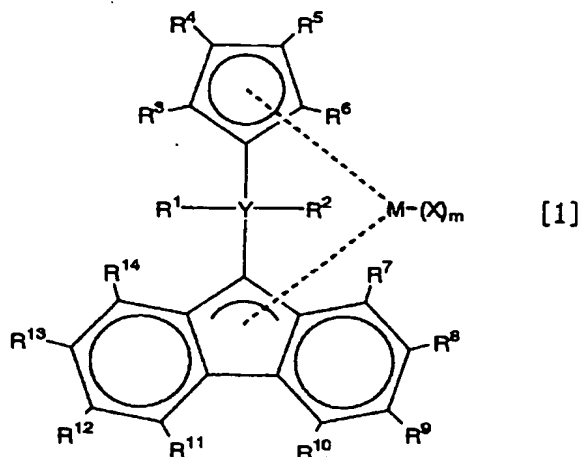
解決して、オレフィンの重合体を合成する新規な構造を有するメタロセン化合物とそれを用いた重合方法について鋭意検討し本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明にかかる新規なメタロセン化

合物は、下記一般式〔1〕で表されることを特徴としている。

【0007】

【化2】



（式中、 R^1 、 R^2 は水素、アルキル基、アリール基から選ばれ、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は水素、アルキル基、アリール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよいが、 R^9 、 R^{12} は同時に水素ではなく、 M は周期表第4族から選ばれた金属であり、 Y は炭素原子またはケイ素原子であり、 X はハロゲン、アルキル基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、 m は1～3の整数である）。

【0008】本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物を含んでなることを特徴としている。

【0009】本発明のオレフィン重合用触媒は、前記一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物と、（a）有機アルミニウムオキシ化合物、および／または（b）前記一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物をカチオン性化合物に変換し、安定な対アニオン種を生成するイオン性化合物必要に応じて（c）有機アルミニウム化合物からなることが好ましい。

【0010】本発明のオレフィン重合用触媒には、前記一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物を含んでなり、かつ支持体を含む態様、さらに好ましくは、前記一

般式〔1〕で表されるメタロセン化合物と、（a）有機アルミニウムオキシ化合物、および／または（b）一般式〔2〕で表されるメタロセン化合物をカチオン性化合物に変換し、安定な対アニオン種を生成するイオン性化合物必要に応じて（c）有機アルミニウム化合物と、支持体とからなる態様も含まれる。

【0011】本発明のオレフィン重合方法は、前記オレフィン重合触媒の存在下にオレフィンを重合することを特徴としている。

【0012】

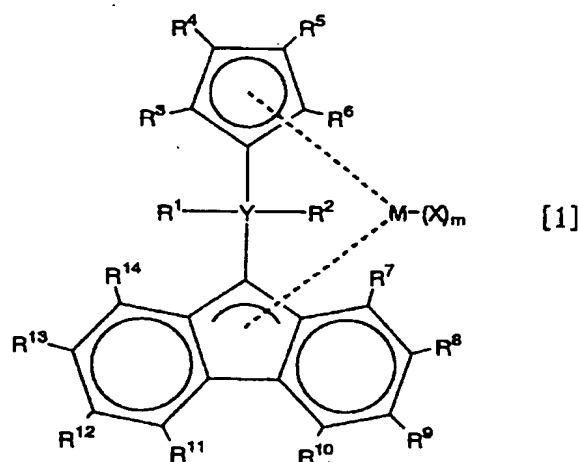
【発明の実施の形態】以下本発明に係るメタロセン化合物、オレフィン重合用触媒、オレフィン重合体の製造方法について具体的に説明する。

【0013】なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0014】本発明に係る新規なメタロセン化合物は、下記一般式〔1〕で表される化合物である。

【0015】

【化3】



(式中、 R^1 、 R^2 は水素、アルキル基、アリール基から選ばれ、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} と R^{14} は水素、アルキル基、アリール基、ケイ素含有アルキル基から選ばれ、それぞれ同一でも異なってもよいが、 R^9 、 R^{12} は同時に水素ではなく、 M は周期表第4族から選ばれた金属であり、 Y は炭素原子またはケイ素原子であり、 X はハロゲン、アルキル基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、 m は1～3の整数である)。

【0016】本発明において、上記一般式〔1〕の R^1 と R^2 は水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基から選ばれる。アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、イソプロピル、2-メチルプロピル、tert-ブチル、シクロヘキシル、メンチル等が挙げられる。アリール基の具体例としてはフェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。

【0017】 Y は炭素原子またはケイ素原子であり、 R^1 と R^2 は Y と結合し、例えば、メチレン、ジメチルメチレン、ジイソプロピルメチレン、メチルtert-ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、ジフェニルメチレン、ジナフチルメチレンまたはジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルtert-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、ジフェニルシリレン、ジナフチルシリレン等を構成する。

【0018】また R^1 と R^2 は互いに結合して環を構成してもよく、例えばシクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ビフェニリデン、ビナフチリデン、アダマンチリデン等が挙げられる。

【0019】また、本発明において、一般式〔1〕の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～20のケイ素含有アルキル基から選ばれ、それぞれ同一でも異な

っていてもよいが、 R^9 と R^{12} は同時に水素ではない。

【0020】アルキル基の具体例としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、2-メチルプロピル、tert-ブチル、シクロヘキシル、メンチル等が挙げられる。また、アリール基の具体例としてはフェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。また、ケイ素含有アルキル基の具体例としては、トリメチルシリル、ジメチルエチルシリルまたはシクロヘキシルジメチルシリル等が挙げられる。ここで、 R^9 と R^{12} の好ましい態様は少なくとも一方が、さらに好ましくは両方が炭素数1ないし5のアルキル基である態様であり、アルキル基としては、メチル基または分岐アルキル基、さらに好ましくはメチル、イソプロピル、あるいはtert-ブチルである。

R^{10} 、 R^{11} は、好ましくは水素であり、 R^{10} 、 R^{11} とも水素であることが好ましい。

【0021】本発明において、一般式〔1〕の M は、周期表第4族から選ばれる金属であり、 M としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。

【0022】 X はハロゲン、炭素数1～20のアルキル基、アニオン配位子、または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれ、ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、アルキルの具体例としては、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、tert-ブチル等が挙げられ、アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ等のアルコキシ、アセチルアセトキシ等のカルボキシ、イソシアニド等が挙げられ、孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1、2-ジメトキシエタン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち、 X は同一でも異なった組み合わせでもよい。

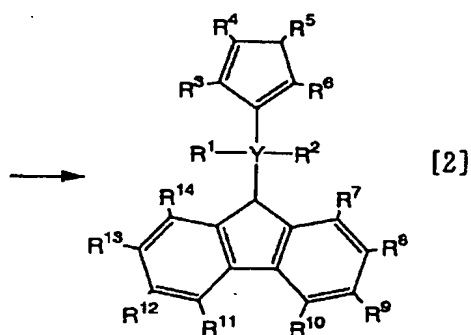
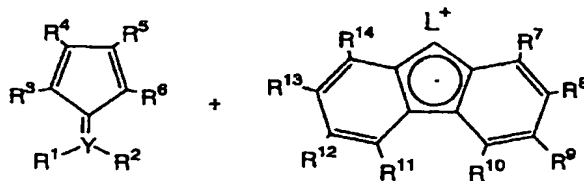
【0023】本発明において、一般式〔1〕のメタロセ

ン化合物の前駆体化合物は、例えば式〔2〕または式〔3〕のような合成経路で合成することができるが、これは発明の範囲を制限するものではなく、公知のいかな

る方法で製造されてもよい；

【0024】

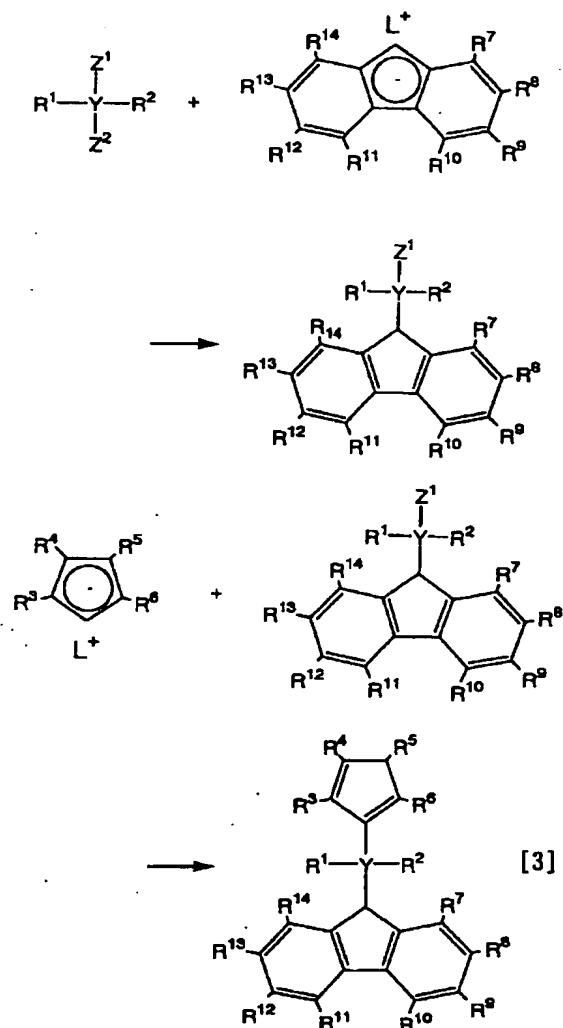
【化4】



（式中、 $R^1 \sim R^{14}$ およびYは一般式〔1〕と同一であり、Lはアルカリ金属である）または

【0025】

【化5】



(式中、 $R^1 \sim R^{14}$ およびYは一般式〔1〕と同一であり、Lはアルカリ金属である。 Z^1, Z^2 はハロゲンであり、これらは同一でも、または異なる組合せでもよい)。

【0026】上記の反応におけるアルカリ金属としては、特に、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが好ましく用いられ、また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。また、上記の反応は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素またはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素またはTHF、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン等のエーテルの有機溶媒中で、 $-80^\circ\text{C} \sim$ 溶媒沸点の温度範囲で行うことができる。

【0027】また、一般式〔1〕のメタロセン化合物の合成法の例を以下に示すが、これは発明の範囲を制限するものではなく、公知のいかなる方法で合成されてもよい。

【0028】前記式〔2〕または式〔3〕の反応で得られた前駆体化合物を、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属または水素化ナトリウム、水素化カリウム等の水素化アルカリ金属またはメチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム等の有機アルカリ金属と上記の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはエーテル等の有機溶媒中で、反応温度が $-80^\circ\text{C} \sim$ 溶媒沸点の範囲で接触させることでジアルカリ金属塩とし、該ジアルカリ金属塩と周期表第4族から選ばれる金属のハロゲン化物、具体的には、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物またはこれらのTHF、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類との錯体、またはジルコニウムの四フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物またはこれらのエーテル錯体、またはハフニウムの四フッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物またはこれらのエーテル錯体と反応させることにより、一般式〔1〕のメタロセン化合物を合成することができる。該ジアルカリ金

属塩と周期表第4族金属ハロゲン化物との反応は、好ましくは、等モル反応で行い、上記の脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素またはエーテル、あるいはジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素等の有機溶媒中で、反応温度が-80℃〜溶媒沸点の範囲で行うことができる。

【0029】以下に本発明における上記メタロセン化合物の具体例を示すが、特にこれによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0030】ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジイソプロピルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)(3、6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジシクロヘキシルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジフェニルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)[3、6-ジ(トリメチルシリル)フルオレニル]ジルコニウムジクロライド、

【0031】ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)1、3、6、8-テトラメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジイソプロピル-1、8-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)(3、6-ジ-tert-ブチル-1、8-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジシクロヘキシル-1、8-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジフェニル-1、8-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)[3、6-ジ(トリメチルシリル)-1、8-ジメチルフルオレニル]ジルコニウムジクロライド、

【0032】ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)2、3、6、7-テトラメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジイソプロピル-2、7-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)(3、6-ジ-tert-ブチル-2、7-ジメチルフルオレニル)ジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジシクロヘキシル-2、7-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジフェニル-2、7-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)[3、6-ジ

(トリメチルシリル)-2、7-ジメチルフルオレニル]ジルコニウムジクロライド、

【0033】またはジメチルメチレン(3、4-ジメチルシクロペンタジエン)3、6-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルメチレン(2、3、4、5-テトラメチルシクロペンタジエン)3、6-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライドのようにシクロペンタジエンを置換シクロペンタジエンに変換した上記メタロセン化合物等が挙げられる。

【0034】加えてジフェニルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジイソプロピルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジ-tert-ブチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、シクロヘキシリデン(シクロペンタジエン)3、6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエン)3、6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレン(シクロペンタジエン)3、6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドのようにシクロペンタジエンとフルオレニルの架橋部分を変換した上記メタロセン化合物等が挙げられ、または、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジメチルフルオレニルジルコニウムジメチルのようにのクロライドをメチルに変換した上記メタロセン化合物、または、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジメチルフルオレニルジルコニウムビス(トリメチルホスフィン)のようにのクロライドをトリメチルホスフィンに変換した上記メタロセン化合物、または、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジメチルフルオレニルジメトキシジルコニウムののようにのクロライドをメトキシに変換した上記メタロセン化合物、または、ジメチルメチレン(シクロペンタジエン)3、6-ジメチルフルオレニルジルコニウムジクロライド・THFのようにのTHFが配位した上記メタロセン化合物等が挙げられる。また、これら上記のメタロセン化合物のジルコニウムに代えてチタニウムまたはハフニウムからなるメタロセン化合物が挙げられる。

【0035】これら上記のメタロセン化合物は、Cs対称構造であることが好ましい。

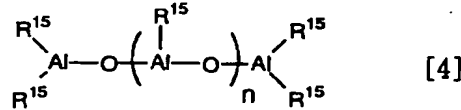
【0036】本発明においては、必要に応じて、以下の(a)成分または(b)成分を、さらに必要に応じては、これらに加えて(c)成分を、上記メタロセン化合物と共に用いることができる。

【0037】本発明において、上記メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する際、必要に応じて用いられる(a)有機アルミニウムオキシ化合物としては下記一般式〔4〕または一般式〔5〕で表される化合物が用い

られる。

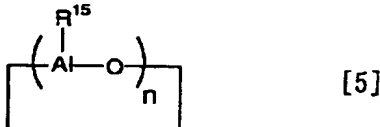
【0038】

【化6】



【0039】

【化7】



(式中 R^{15} は同じでも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基、6～18のアリール基、または水素であり、 n は2～50、好ましくは10～35の整数である。)

特に、 R^{15} がメチル基の場合、該有機アルミニウムオキシ化合物はメチルアルミノキサソ(MAO)としてよく知られた化合物である。

【0040】上記一般式〔4〕及び〔5〕で表される有機アルミニウムオキシ化合物の前記メタロセン化合物に対する使用割合としてはアルミニウム/メタロセンとして1～10000モル倍であるのが一般的である。

【0041】本発明において、上記メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する際、必要に応じて用いられる、(b)前記一般式〔1〕で表されるメタロセン化合物をカチオン性化合物に変換し、安定な対アニオン種を生成するイオン性化合物において、具体例として、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ n -ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリエチルアンモニウムテトラテトラキス(フェニル)ボレート、トリ n -ブチルアンモニウムテトラ(フェニル)ボレートなどのカルベニウムボラン、メタラボラン、アンモニウムボラン等が挙げられ、例えば、特開表1-501950号公報、同1-502036号公報などに例示されている。

【0042】また、これらのイオン性化合物のメタロセン化合物に対する使用割合としてはイオン性化合物/メタロセンとして、例えば0.1～10モル倍である。

【0043】本発明において、上記メタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する際、必要に応じて用いられる(c)有機アルミニウム化合物としては、具体的には、例えばトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソ

ブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジプロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ n -ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジsec-ブチルアルミニウムクロリド等が挙げられる。

【0044】上記(a)および/または(b)を使用するに際し、炭素数1～20の(c)有機アルミニウム化合物を併用することが好ましい。

【0045】また、これらの有機アルミニウム化合物のメタロセン化合物に対する使用割合としては有機アルミニウム化合物/メタロセンとして、例えば1～10000モル倍である。

【0046】本発明において、オレフィンの重合に用いる上記メタロセン化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物等は、適当な支持体と共に用いることもできる。この支持体としては、無機酸化物あるいは官能基を有する有機高分子化合物等が用いられる。無機酸化物としては、シリカ、アルミナ、マグネシウムシリケート、タルク、ス멕タイト等が挙げられる。また、官能基を有する有機高分子化合物としては、メタクリル酸、アクリル酸等のアクリル酸類、またはメタクリル酸メチル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類等のモノマーを重合、あるいは共重合して得られる有機高分子化合物、あるいは不活性なポリオレフィンに、上記アクリル酸類、アクリル酸エステル類、あるいは無水マレイン酸等のカルボン酸無水物等をグラフトした有機高分子化合物が挙げられる。

【0047】また、本発明において、オレフィンの重合に用いる上記メタロセン化合物、有機アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物は、上記の支持体上に担持されていてもよい。

【0048】有機アルミニウムオキシ化合物は、特開昭60-35006号、特開昭61-108610号、特開昭61-296008号、特開昭63-66206号、特開平2-173104号公報等に記載の公知の方法で、無機酸化物に担持することができる。

【0049】また、有機アルミニウムオキシ化合物は、特開平9-309911号に記載の方法で、官能基を有する有機高分子化合物に担持することができる。

【0050】本発明において、上記メタロセン化合物あるいは該化合物を含む触媒成分を用いて重合するオレフィンとしては炭素数2～20のオレフィン、好ましくは

炭素数2~10の α -オレフィンであり、特に炭素数3~10の α -オレフィンが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等が挙げられる。また、さらにブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン等の炭素数4~20のジエン、あるいは、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン等の環状オレフィン、あるいは、アリルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン等のケイ素含有オレフィン等が挙げられる。また、これらのオレフィンは単独で重合しても、2種類以上の組み合わせで重合してもよい。

【0051】本発明において重合は、溶媒重合、懸濁重合、塊状重合、あるいは気相重合で行うことが可能であり、重合温度としては、通常-100~200℃、好ましくは-20~100℃である。重合圧力としては特に制限はなく、常圧~50kgf/cm²である。

【0052】本発明のオレフィン重合触媒の存在下でオレフィンを重合することにより、高い活性で、高分子量のオレフィン重合体が得られる。

【0053】本発明のオレフィン重合触媒を用いて、炭素数3以上の α -オレフィンを重合する場合、高い立体規則性を有するオレフィン重合体が得られる。例えば、高いシンジオタクティシティを有するオレフィン重合体が得られる。

【0054】

【実施例】以下に実施例を示しさらに本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0055】本発明において重合体の融点(T_m)は示差走査熱量測定(DSC)によって、240℃で10分間保持した重合体サンプルを30℃まで冷却して5分間保持した後に10℃/分で昇温させたときの結晶熔融ピークから算出した。

【0056】また、重合体の立体規則性(rrrr)は¹³C-NMRスペクトル測定から算出した。

【0057】

【実施例1】〔ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 9-ジメチル(シクロペンタジエニル)メチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン(前駆体化合物)の合成

Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 97 (1986)に記載の方法に従って合成した3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン(3.0g, 10.8mmol)のTHF(40ml)溶液に、氷冷下でn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(7.0ml, 11.3mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で6時間攪拌した。反応混合物から溶

媒を減圧下で除去した後、残留物をペンタンで洗浄し、乾燥して白色の固体を得た。さらに、氷冷下でこの固体を溶解したTHF(30ml)溶液に6,6-ジメチルフルベン(1.4g, 13.2mmol)のTHF(30ml)溶液を窒素雰囲気下で滴下し、5時間攪拌した後に水(30ml)を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体をメタノールから再結晶して2.9gの淡黄色の固体を得た。分析値を以下に示す。

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃中, TMS基準) δ 7.73(s, 2H), 7.20-6.98(m, 4H), 6.95-5.93(m, 3H), 4.06(d, 1H), 3.13(d, 2H), 1.39(s, 18H), 1.07(d, 6H)。

【0058】(2)ジメチルメチレン(シクロペンタジエニル)-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で9-ジメチル(シクロペンタジエニル)-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン(1.5g, 3.9mmol)のTHF(50ml)溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液(5.3ml, 8.5mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で16時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去した後、残留物をペンタン(20ml)で2回洗浄し、減圧乾燥して赤褐色の固体を得た。この固体に-78℃でジクロロメタン(100ml)を加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を-78℃に冷却したジルコニウムテトラクロライド(THF)2錯体(1.47g, 3.9mmol)のジクロロメタン(10ml)懸濁液に加え、-78℃で6時間攪拌し、室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去しオレンジ色の固体を得た。さらに、この固体をトルエンで抽出、セライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ペンタンで洗浄し、ジエチルエーテル/ペンタン混合溶媒から再結晶し0.26gのオレンジ色の固体を得た。分析値を以下に示す。

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃中, TMS基準) δ 8.04(d, 2H), 7.73(d, 2H), 7.36(dd, 2H), 6.29(t, 2H), 5.72(t, 2H), 2.35(s, 6H), 1.45(s, 18H)。

【0059】

【実施例2】〔ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドの合成〕

(1) 9-ジフェニル(シクロペンタジエニル)メチル-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン(前駆体化合物)の合成

氷冷下で3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン(2.5g, 9.0mmol)のTHF(40ml)溶液にn-ブ

チルリチウムのヘキサン溶液 (6.1 ml, 9.8 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で4時間攪拌した。この溶液を再び氷冷し、6-ジフェニルフルベン (2.5 g, 10.8 mmol) のTHF (30 ml) 溶液を窒素雰囲気下で滴下し、5時間室温で攪拌した後に水 (50 ml) を加えた。ジエチルエーテルで抽出、分離した有機相を硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去して固体を得た。この固体をメタノールから再結晶して3.4 gの淡黄色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 中, TMS 基準) δ 7.47 (s, 2H), 7.28 (br, 4H), 7.07-7.01 (br, 10H), 6.51-6.18 (m, 3H), 5.46+5.41 (s+s, 1H), 2.94+2.86 (s+s, 2H), 1.30 (s, 18H)。

【0060】(2) ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル)-3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドの合成

氷冷下で9-ジフェニル (シクロペンタジエニル)-3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレン (2.6 g, 5.2 mmol) のTHF (40 ml) 溶液にn-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (7.1 ml, 11.4 mmol) を窒素雰囲気下で滴下し、さらに室温で16時間攪拌した。反応混合物から溶媒を減圧下で除去した後、残留物をペンタン (20 ml) で2回洗浄し、乾燥して橙色の固体を得た。この固体に-78℃でジクロロメタン (100 ml) を加えて攪拌溶解し、次いでこの溶液を-78℃に冷却したジルコニウムテトラクロライド (THF) 2錯体 (1.77 g, 4.7 mmol) のジクロロメタン (20 ml) 懸濁液に加え、-78℃で6時間攪拌し、室温で一昼夜攪拌した。この反応溶液から溶媒を減圧下で除去し暗赤色の固体を得た。さらに、この固体をトルエンで抽出、セライト濾過し、濾液から溶媒を減圧下で除去した後、ペンタンで洗浄し、ジエチルエーテル/ペンタン混合溶媒から再結晶し2.5 gの朱色の固体を得た。分析値を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 中, TMS 基準) δ 8.12 (d, 2H), 7.90 (dd, 4H), 7.45-7.25 (m, 4H), 7.11 (dd, 2H), 6.35 (t, 2H), 6.32 (d, 2H), 5.75 (t, 2H), 1.42 (s, 18H)。

【0061】

【実施例3】〔ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) 3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕十分に窒素置換した500 mlのガラス製重合装置に、250 mlの乾燥トルエンを仕込み、次いでプロピレン置換した後に、実施例1で得られたオレンジ色の固体2.7 mg (5 μmol) のトルエン溶液にアルミニウム換算で5

mmolのメチルアルミノキサン (アルベマール社製) を加えた触媒溶液を添加し、攪拌下、プロピレンを通気しながら25℃で30分重合した。重合後メタノールと少量の塩酸を加えて重合を停止し、ポリマーを濾過してメタノールで洗浄した後、真空下80℃、6時間乾燥した。得られたポリマーは1.7 gであった。 $T_m=150.1^\circ\text{C}$ であり、 $rrrr=93.5\%$ であった。

【0062】

【実施例4】〔ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル)-3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンの常圧重合〕使用するメタロセン触媒として実施例2で得られた朱色の固体を用い、重合を11分で停止した以外は実施例3の手順に従った。得られたポリマーは1.6 gであった。 $T_m=148.1^\circ\text{C}$ であり、 $rrrr=96.2\%$ であった。

【0063】

【実施例5】〔有機高分子化合物担持メチルアルミノキサンの調製〕十分に窒素置換した3000 mlの四つ口フラスコに無水マレイン酸グラフトポリプロピレン4.2 g (重量平均分子量=43500、無水マレイン酸含有率=6.7 wt%, 0.68 mmol/g) とキシレン1700 mlを入れ、145℃で加熱して完全に溶解させた。このキシレン溶液に、窒素雰囲気下、還流下で滴下漏斗を用いてメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (アルベマール社製、メチルアルミノキサン含有率=8 wt%) 28 mlを加えた後、4時間還流を行った。その後40℃まで冷却し、200 mlのヘキサンを加えて30分攪拌下した後に、静置した。1600 mlの上澄み液を逆濾過法で抜液し、400 mlのトルエンを加えた懸濁液を30分攪拌して静置して、400 mlの上澄み液を逆濾過法で抜液した。このトルエン洗浄を3回繰り返した後に、真空ポンプを用いて減圧乾燥して、6.0 gの淡黄色の固体を得た。この固体を振動ミルで粉砕して、有機高分子化合物担持メチルアルミノキサンを製造した。この成分中のアルミニウム含有率は4.7 mmol/gであった。

【0064】〔ジメチルメチレン (シクロペンタジエニル) 3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕十分に窒素置換した500 mlの二つ口フラスコ中に、前記有機高分子化合物担持メチルアルミノキサンをアルミニウム換算で0.28 mmol入れ、ヘプタン20 mlに懸濁させた。その懸濁液に、実施例1で得られたオレンジ色の固体3.8 mg (0.7 μmol) をトルエン溶液として加えた後、次いでトリイソブチルアルミニウム (1.5 mmol) を加え、30分攪拌して触媒懸濁液とした。十分に窒素置換した2000 mlのオートクレープに500 gのプロピレンを仕込み、上記の触媒懸濁液を添加し、3.0~3.5 MPaの圧力下、70℃で

60分重合した。重合後メタノールを加えて重合を停止し、プロピレンをバージしてポリマーを得た。真空下80℃で6時間乾燥した。得られたポリマーは43.3gであった。このポリマーは $T_m=140.2^{\circ}\text{C}$ であり、 $rrrr=85.2\%$ であった。

【0065】

【実施例6】〔ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）-3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロライドによるプロピレンのバルク重合〕使用するメタロセン触媒として実施例2で得られた朱色の

固体を用い、重合を40分で停止した以外は実施例5の手順に従った。得られたポリマーは252gであり、 $T_m=138.4^{\circ}\text{C}$ であった。

【0066】

【発明の効果】本発明で見出されたメタロセン化合物はオレフィン重合性能に優れており、工業的に極めて価値がある。

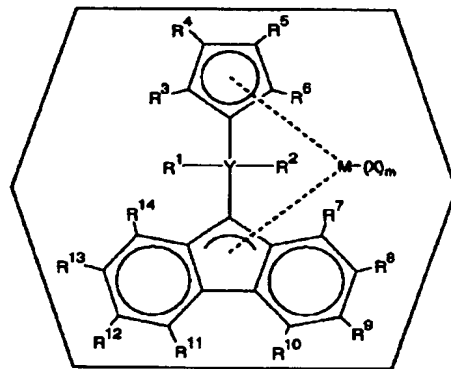
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製工程の1例を示す説明図である。

【図1】

(A) 遷移金属成分

メタロセン化合物(1)



R^1, R^2 : 水素、アルキル、アリール

R^3-R^{14} : 水素、アルキル、アリール、ケイ素含有アルキル

R^9 と R^{12} は同時に水素ではない

M: 周期表第4族の遷移金属原子

Y: 炭素、ケイ素

X: ハロゲン、アルキル、アニオン配位子など

(B) 成分

(a) 有機アルミニウムオキシ化合物

(b) 遷移金属化合物をカチオン性化合物に変換し安定な対アニオン種を生成するイオン性化合物

(c) 有機アルミニウム化合物

(C) 第三成分
(支持体)

オレフィン

フロントページの続き

(72)発明者 川合 浩二
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号三
井化学株式会社内

Fターム(参考) 4H050 AA01 AA03 AA05 AB40 WB11
WB17 WB21
4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
AC10A AC20A AC28A AC29A
BA02B BA03B BB00B BB01B
BB02B BC12B BC15B BC16B
BC25B BC26B CA25C CA27C
CA30C CB08C CB09C EB01
EB02 EB03 EB04 EB05 EB08
EB09 EB10 EB13 EB15 EB16
EB17 EB18 EB21 EB26 FA01
FA02 FA03 FA04 GA12

CLIENT # 1188

SPECIAL INSTRUCTIONS

Sept. 9, 2003 (updated 9/04.)

Please make sure that one of the attached sheets is forwarded to the client with each one of their cases. The client is Mitsui Chemical - Direct work only

Dear Messrs. Stewart and Weiner:

Thank you for your helpful assistance in our cases, especially those filed through the direct relationship procedure, i.e. the cases filed without the help of Japanese patent law firms.

Attached electronic files are drafts of the cover sheet we wish to be attached to the each document you send us in the direct relationship procedures. Bibliographic data, i.e. numbers and dates, contents of the document and so on will be expected to be shown on it.

The reason we ask you to attach the cover sheet is to avoid misunderstandings in the correspondences between Mitsui and BSKB and to make procedure, such as input of bibliographic data to our in-house database, efficient.

Could you review the draft and let us know whether it is acceptable to you?
We appreciate your comment and necessary revision.

We attached a Microsoft Word file and a Word Perfect file, since we don't know which software is commonly used in your firm. The contents of those two files are substantially identical. They are also identical to the cover sheet we already have been using with Burns, Doane, except for your firm name, address and so on.

Check with client regarding a conflict check as this may be needed prior work

| | | | |
|------|------------------|------------------|--|
| Date | November 9, 2004 | Person in charge | Marc S. Weiner |
| | | Firm Name | Birch, Stewart, Kolasch & Birch, L.L.P. |
| | | Firm Address | P.O. Box 747, Falls Church, Virginia 22040-0747 |
| | | Tel/Fax | +1.703.205.8000 / +1.703.205.8050 |
| | | E-Mail | @bskb.com |

TO Mr. Taira Harada
Intellectual Property Division
Mitsui Chemicals, Inc.
580-32 Nagaura, Sodegaura-shi
Chiba 299-0265, Japan

| | | | | | | |
|------------------------------|--------------|----------------|---------------------|------------------------|------------------------------------|----|
| Your Reference | F000245US | PTO's Due Date | December 3, 2004 | Response Needed | Y. | N. |
| Our Reference | 1188-0115PUS | Our Due Date | December 3, 2004 | Bill Enclosed | Y. | N. |
| Publication or Patent Number | | | | Application Number | 10/650,919 | |
| Publication or Issue Date | | | | Application Date | August 29, 2003 | |
| Change in Patent Term | Y. | N. | Patent Term Expires | Reason for the Change: | Terminal Disclaimer / PTA / Others | |

1. Type of the Document

(1) Documents to be sent with a duplicate (total 2)

A. Application

| | | | | | | | |
|-----|------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|---|-----|-------------------------|
| 075 | Assignment | 076 | Declaration | 014 | Application Filing Report | 015 | Official Filing Receipt |
| 016 | Priority Certificate | 057 | Translation of Priority Certificate | 017 | Submission Report of Priority Certificate | 058 | IDS |
| 056 | Translation of Specification | 031 | Notice of Publication Number | 019 | Notice of Recordation of Assignment Docs. | | |

B. Office Action

| | | | | | | | | |
|-----|--------------------------|-----|-------------------------|-----|-----------------------|---|-----|-----------------------|
| F1 | Notice of Missing Parts | F2 | Formal Amendment | F3 | Preliminary Amendment | X | 021 | Rejection (Non-Final) |
| 023 | Response to PTO | 070 | National Phase (PCT) | G1 | Election, Restriction | | 026 | Rejection (Final) |
| G2 | Advisory Action | R2 | Extension of Time | 027 | Notice of Appeal | | 074 | Appeal Brief |
| 028 | Trial Decision (reverse) | 029 | Trial Decision (affirm) | 085 | Judgment | | 080 | Appeal Documents |
| 059 | Interview | 060 | Terminal Disclaimer | 062 | Interference | | | |

**C. Issuance
Abandonment**

D.

| | | | | | | | |
|-----|---------------------|-----|---------------------------|-----|-------------------------|-----|---------------------|
| 034 | Notice of Allowance | 036 | Payment of Issue Fee | 035 | Report of Patent Number | 025 | Express Abandonment |
| 063 | Correction | 066 | Certificate of Correction | | Certificate of Grant | | |
| | | | | | | | |

Other Documents to be sent with a duplicate (from the PTO)

(2) Documents to be sent without a duplicate (total 1)

| | | | | | | | |
|-----|---|-----|------------------------------|-----|-------------------------------|-----|-----------------------------|
| 039 | Document to be signed | 073 | Letter (Response Needed) | 072 | Letter (No Response Needed) | R1 | Reminder |
| 064 | Notice of Abandonment (with continuing) | M3 | Report of Revised Assignment | | Inquiry about Maintenance Fee | 092 | Maintenance Fee Transmittal |

(3) Bill, to be sent with two duplicates (total 3)

Bill Number:

2. Comments

| |
|--|
| |
|--|